

METHOD FOR PRODUCING METHACRYLIC ACID**Publication number:** JP2002173464**Publication date:** 2002-06-21**Inventor:** HARAMAKI HIDEFUMI; NAKAJIMA TAKESHI; MOMO OSAMU**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:****- international:** *C07C51/50; C07C51/235; C07C51/25; C07C57/05; C07C57/055; C07C51/42; C07C51/16; C07C57/00; (IPC1-7): C07C51/50; C07C51/235; C07C51/25; C07C57/05; C07C57/055***- European:****Application number:** JP20000370342 20001205**Priority number(s):** JP20000370342 20001205[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002173464**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for producing methacrylic acid comprising catalytic vapor phase oxidation reaction of isobutylene or the like and enabling a forming and also viscous product formation to be suppressed in the steps of condensation, recovery, releasing and scrubbing included in the method. **SOLUTION:** This method for producing methacrylic acid comprises the steps of (A) catalytic vapor phase oxidation reaction of one compound or a mixture of at least two compounds selected from isobutylene, t-butanol, methacrolein, isobutylaldehyde and isobutyric acid, (B) condensation of the reaction product gas obtained in the step A, (C) recovery of the methacrolein and methacrylic acid in the gas discharged from the step B, (D) releasing methacrolein from the aqueous phase discharged from the step C, and (E) scrubbing the gas discharged from the step C; wherein this method is characterized by involving using a silica-based defoaming agent in at least one step selected from the steps B, C, D and E.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-173464
(P2002-173464A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 51/50		C 0 7 C 51/50	4 H 0 0 6
51/235		51/235	
51/25		51/25	
57/05		57/05	
57/055		57/055	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-370342 (P2000-370342)

(22) 出願日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 原 楓 英文

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 中 島 健

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 イソブチレン等の接触気相酸化反応によりメタクリル酸を製造する方法において、当該製造方法に含まれる「凝縮工程」、「回収工程」、「放散工程」、「洗浄工程」において発泡を抑制でき、且つ、粘性物の形成をも抑制できる、新規なメタクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 イソブチレン、トープタノール、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド、イソ酪酸から選ばれる1種または2種以上の混合物を接触気相酸化反応させる反応工程(A)、工程(A)で得られた反応生成ガスの凝縮工程(B)、工程(B)からの排出ガス中のメタクロレインおよびメタクリル酸の回収工程(C)、工程(C)から排出される水相からメタクロレインを放散させる放散工程(D)、工程(C)からの排出ガスを洗浄する洗浄工程(E)を含む、メタクリル酸の製造方法において、前記凝縮工程(B)、回収工程(C)、放散工程(D)、洗浄工程(E)から選ばれる少なくとも1つの工程においてシリカ系消泡剤を用いることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソブチレン、トープタノール、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド、イソ酪酸から選ばれる1種または2種以上の混合物を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化反応させる反応工程（A）、
 反応工程（A）で得られた反応生成ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させてメタクリル酸水溶液を得る凝縮工程（B）、
 凝縮工程（B）からの排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中のメタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収する回収工程（C）、
 回収工程（C）から排出される水相を分子状酸素含有ガスと接触させてメタクロレインを放散させる放散工程（D）、
 回収工程（C）からの排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中の残存メタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収することにより当該排出ガスを洗浄する洗浄工程（E）、
 を含む、メタクリル酸の製造方法において、
 前記凝縮工程（B）、回収工程（C）、放散工程（D）、洗浄工程（E）から選ばれる少なくとも1つの工程においてシリカ系消泡剤を用いることを特徴とする、
 メタクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、イソブチレン等の接触気相酸化反応によってメタクリル酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 イソブチレン等の接触気相酸化反応によるメタクリル酸の製造プロセスは、一般に、反応生成ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させてメタクリル酸水溶液を得る「凝縮工程」、凝縮工程からの排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中のメタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収する「回収工程」、回収工程から排出される水相を分子状酸素含有ガスと接触させてメタクロレインを放散させる「放散工程」、回収工程からの排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中の残存メタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収することにより当該排出ガスを洗浄する「洗浄工程」を含む。

【0003】 上記各工程においては、大量の有機ガスと水相とを接触させるため、当該ガス中に含まれる有機酸等により激しい発泡が起こる。そして、その有機酸等を含むミストが熱交換器やブロワーなどの設備や配管中に飛散して重合等を引き起こすことにより、圧力損失が起こり、生産量の低下や連続稼働を妨げるという問題があ

った。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、発泡を抑制するべく、上記各工程において消泡剤を投入し、有機酸等を含むミストの飛散を低減してきたが、一方で、有機ガス中に含まれる高沸有機物（テレフタル酸など）と投入した消泡剤とが粘性物を形成し、この粘性物が製造設備に付着して装置閉塞の原因となるなどの問題が浮上した。したがって、本発明が解決しようとする課題は、イソブチレン等の接触気相酸化反応によりメタクリル酸を製造する方法において、当該製造方法に含まれる「凝縮工程」、「回収工程」、「放散工程」、「洗浄工程」において発泡を抑制でき、且つ、粘性物の形成をも抑制できる、新規なメタクリル酸の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、消泡剤として、従来用いられていたものはアルギレンオキシドやポリエーテルなどの有機系消泡剤であるところ、今回新たにシリカ系の消泡剤を用いると、発泡の抑制とともに粘性物の形成も抑制できることを見出し、これにより、圧力損失による生産量の低下や稼働停止という問題がなくなり、長期の安定的な稼働が可能となった。すなわち、本発明に係るメタクリル酸の製造方法は、イソブチレン、トープタノール、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド、イソ酪酸から選ばれる1種または2種以上の混合物を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化反応させる反応工程（A）、反応工程（A）で得られた反応生成ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させてメタクリル酸水溶液を得る凝縮工程（B）、凝縮工程（B）からの排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中のメタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収する回収工程（C）、回収工程（C）から排出される水相を分子状酸素含有ガスと接触させてメタクロレインを放散させる放散工程（D）、回収工程（C）からの排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中の残存メタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収することにより当該排出ガスを洗浄する洗浄工程（E）、を含む、メタクリル酸の製造方法において、前記凝縮工程（B）、回収工程（C）、放散工程（D）、洗浄工程（E）から選ばれる少なくとも1つの工程においてシリカ系消泡剤を用いることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明に係るメタクリル酸の製造方法は、イソブチレン、トープタノール、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド、イソ酪酸から選ばれる1種または2種以上の混合物を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化反応させる反応工程（A）を含む。上記接触

気相酸化反応は、従来公知の方法、例えば、特開平2-76835号公報に記載の方法などを用いることができる。本発明に係るメタクリル酸の製造方法においては、上記反応工程(A)で得られた反応生成ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させてメタクリル酸水溶液を得る凝縮工程(B)を含む。

【0007】さらに、本発明に係るメタクリル酸の製造方法においては、凝縮工程(B)からの排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中のメタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収する回収工程(C)を含む。また、本発明に係るメタクリル酸の製造方法においては、回収工程(C)から排出される水相を分子状酸素含有ガスと接触させてメタクロレインを放散させる放散工程(D)を含む。上記の凝縮工程(B)、回収工程(C)、放散工程(D)は、従来公知の方法、例えば、特開平2-76835号公報に記載の方法などを用いて行うことができる。

【0008】さらに、本発明に係るメタクリル酸の製造方法においては、回収工程(C)からの排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中の残存メタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収することにより当該排出ガスを洗浄する洗浄工程

(E)を含む。洗浄工程(E)は、さらに詳細に説明すると、回収工程(C)から排出されるガス中にはメタクロレインやメタクリル酸が少量残存しているため、当該排出ガスをメタクリル酸および酢酸を含む水相と接触させて当該ガス中の残存メタクロレインおよびメタクリル酸を水相中に回収することにより当該排出ガスを洗浄する工程であり、この洗浄工程によりメタクロレイン等が除去されたガスは燃焼処理された後、反応器に一部戻して希釈ガスとして用いる(残りのガスは排出廃棄)ことができる。

【0009】上記の凝縮工程(B)、回収工程(C)、放散工程(D)、洗浄工程(E)の各工程においては、大量の有機ガスと水相とを接触させるため、当該ガス中に含まれる有機酸等により激しい発泡が起こる。そして、その有機酸等を含むミストが熱交換器やブローなどの設備や配管中に飛散して重合等を引き起こすことにより、圧力損失が起こり、生産量の低下や連続稼働を妨げるという問題が起こる。そこで、本発明に係るメタクリル酸の製造方法においては、この問題を全て解決するために、上記凝縮工程(B)、回収工程(C)、放散工程(D)、洗浄工程(E)工程から選ばれる少なくとも1つの工程においてシリカ系消泡剤を用いる。

【0010】従来においても、発泡抑制のために消泡剤を用いることは行われていたが、従来一般に用いられていた消泡剤は、消泡効果が大きい点、水溶液中に残る消泡剤による後工程でのスケール発生トラブルが少ない点、消泡剤がガス系に飛散した際の反応系触媒への被毒が少ない点で、アルキレンオキシドやポリエーテルなど

の有機系消泡剤が用いられていた。一方、この有機系消泡剤は有機ガス中に含まれる高沸有機物(テレフタル酸など)と粘性物を形成する場合が多く、この粘性物が製造設備に付着して装置閉塞の原因となる問題があった。しかしながら、今回、本発明者は、シリカ系の消泡剤を用いると、驚くべきことに、発泡の抑制とともに粘性物の形成も抑制できるということを初めて見出し、これにより、圧力損失による生産量の低下や稼働停止という問題がなくなり、メタクリル酸製造装置の長期の安定的な稼働が可能となることが判った。

【0011】本発明で用いることができるシリカ系の消泡剤としては、特に限定されないが、例えば、(株)ダウコーニング社製のFSアンチフォームEPLやFSアンチフォーム90などが挙げられる。本発明に係るメタクリル酸の製造方法においては、シリカ系消泡剤を、上記の凝縮工程(B)、回収工程(C)、放散工程

(D)、洗浄工程(E)の各工程において、大量の有機ガスと水相とを接触させる際に用いるが、その使用量は、液中濃度において好ましくは10~1000ppm、より好ましくは50~500ppm、特に好ましくは50~200ppmである。シリカ系消泡剤の使用量が50ppmよりも少ない場合には、発泡抑制の効果が少なくなるために好ましくない。また、シリカ系消泡剤の使用量が多い場合については大きな問題はないが、あまりに大量に用いるのは経済的に不利であり、十分消泡効果のある範囲で少量で使用する事が経済的な面からは好ましい。

【0012】本発明に係るメタクリル酸の製造方法においてシリカ系消泡剤を用いる形態としては、特に限定されないが、例えば、凝縮工程(B)においては、①液体の消泡剤を直接塔内に供給する、②反応ガスの凝縮のために塔内を循環させている水相のライン上で液体の消泡剤を混合して塔頂より供給する、③反応ガスの吸収のために塔内を循環させている水相を一部取り出して液体の消泡剤を希釈して塔内に供給する、回収工程(C)においては、①液体の消泡剤を直接塔内に供給する、②メタクロレインおよびメタクリル酸の回収液循環ラインに消泡剤を投入し混合して塔頂から塔内に供給する、③回収工程より移送されてくる水相を一部取り出して液体の消泡剤を希釈して塔内に供給する、放散工程(D)においては、①液体の消泡剤を直接塔内に供給する、②回収工程より移送されてくる水相のライン上から液体の消泡剤を塔頂から塔内に供給する、③回収工程より移送されてくる水相を一部取り出して液体の消泡剤を希釈して塔内に供給する、洗浄工程(E)においては、①液体の消泡剤を直接塔内に供給する、②廃ガスの洗浄のために塔内を循環させている水相のライン上から液体の消泡剤を塔頂から塔内に供給する、③廃ガスの吸収のために塔内を循環させている水相を一部取り出して液体の消泡剤を希釈して塔内に供給する、が挙げられる。

【0013】

【実施例】以下、本発明に係る実施例および比較例について説明するが、本発明は以下の実施例により何ら制限されるものではない。

(実施例1) メタクロレインの接触気相酸化反応を用いるメタクリル酸の製造プロセスにおいて発生した、メタクロレインおよびメタクリル酸を0.1~1.0mol%含んだ排ガス800Nm³/minを、図1に示すように、排ガス洗浄塔に塔頂より導入し、100m³/hの循環液にて洗浄する系において、シリカ系消泡剤((株)ダウコーニング社製、FSアンチフォームEPL)を液中濃度50~500ppmとなるように連続的に投入した。なお、循環液は、2~10wt%程度のメタクリル酸、0.5~10wt%程度の酢酸、200~600ppmのテレフタル酸等の高沸不純物を含む水溶液を使用した。

【0014】その結果、後工程での熱交換器での圧力損失は見られず、5000時間の連続稼働しても問題なかった。また、稼働後の熱交換器の観察を行ったところ、付着物は見られなかった。

(比較例1) シリカ系消泡剤を用いなかった以外は、実施例1と同様に行った。その結果、ミスト飛散が多く、後工程での熱交換器での急激な圧力損失上昇が起こり、720時間で連続稼働が困難となった。また、稼働後の熱交換器の観察を行ったところ、タール状の付着物が見られた。

【0015】(比較例2) シリカ系消泡剤の代わりに、ポリオキシエーテル系消泡剤(旭電化(株)社製、アデカノール)を用いた以外は、実施例1と同様に行った。その結果、後工程での熱交換器での圧力損失が徐々に増加し、1400時間で連続稼働が困難となった。また、稼働後の熱交換器の観察を行ったところ、粘性の付着物が見られた。

(実施例2) 前段触媒としてモリブデン系複合酸化物を用い、後段触媒としてモリブデン-リン系のヘテロポリ酸系化合物を用い、ト-ブタノールを水蒸気存在下に空気により二段酸化反応を行った。出口ガス(反応生成ガス)500Nm³/minの組成はメタクロレイン0.8vol%、メタクリル酸2.8vol%、水蒸気25vol%、残りは窒素、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、および少量の副生物であった。

【0016】300℃の該反応生成ガスを図2の凝縮塔に導入し、上部から40℃の、約25wt%メタクリル酸と10wt%の酢酸を含む水溶液を向流的に直接接触させ、ガスを300℃から50℃に急冷せしめ、メタクリル酸を水溶液として捕集した。この時、シリカ系消泡剤((株)ダウコーニング社製、FSアンチフォームEPL)を液中濃度50~200ppmとなるように連続的に投入し、2000時間の連続稼働を行ったが、稼働中における充填物の圧力損失は見られず、問題なく稼働

できた。

(実施例3) メタクロレイン0.2wt%、メタクリル酸20wt%を含む水溶液1.4m³/hを図3に示す放散塔に導入して、分子状酸素を含むガス500Nm³/minと接触させて塔頂温度65~70℃でメタクロレインを放散させた。この時、シリカ系消泡剤((株)ダウコーニング社製、FSアンチフォームEPL)を液中濃度100~200ppmになるようにライン上で水溶液に混合させて塔内に投入し、連続で2000hr稼働させたが、稼働中の圧力上昇は見られず、安定的な運転ができた。運転後、熱交換器にヒュームによる重合物の付着は確認されなかった。

【0017】(実施例4) メタクロレイン1.0wt%、メタクリル酸4.0wt%を含むガス500Nm³/minを図4に示す回収塔底部から導入した。該回収塔上部より5℃に冷却したメタクリル酸19wt%と酢酸5wt%を含む水溶液60m³/hを供給し、メタクロレインの吸収を行った。この時、シリカ系消泡剤((株)ダウコーニング社製、FSアンチフォームEPL)を液中濃度100~200ppmになるようにライン上で回収液に混合させて塔内に投入し、連続で2000hr稼働させたが、稼働中の圧力上昇は見られず、安定的な運転ができた。運転後、熱交換器にヒュームによる重合物の付着は確認されなかった。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、イソブチレン等の接触気相酸化反応によりメタクリル酸を製造する方法において、当該製造方法に含まれる「凝縮工程」、「回収工程」、「放散工程」、「洗浄工程」において発泡を抑制でき、且つ、粘性物の形成をも抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の形態を示す概略図

【図2】実施例2の形態を示す概略図

【図3】実施例3の形態を示す概略図

【図4】実施例4の形態を示す概略図

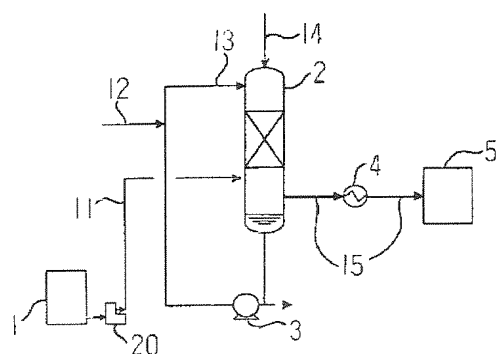
【符号の説明】

- 1 消泡剤タンク
- 2 排ガス洗浄塔
- 3 循環ポンプ
- 4 熱交換器
- 5 排ガス処理装置
- 6 凝縮塔
- 7 放散塔
- 8 ブロワー
- 9 反応装置
- 10 吸収塔
- 11 消泡剤導入ライン
- 12 有機水溶液導入ライン
- 13 循環ライン
- 14 排ガス導入ライン

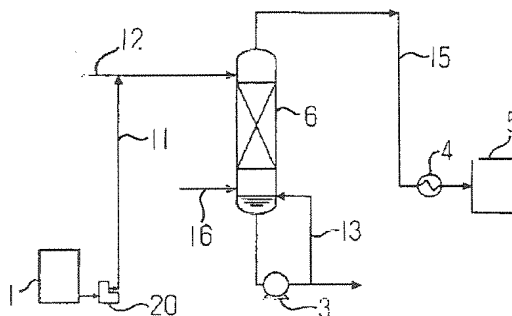
- 15 排ガス排出ライン
- 16 反応生成ガス導入ライン
- 17 分子状酸素含有ガス導入ライン

- 18 放散ライン
- 19 有機成分含有ガス導入ライン
- 20 消泡剤供給ポンプ

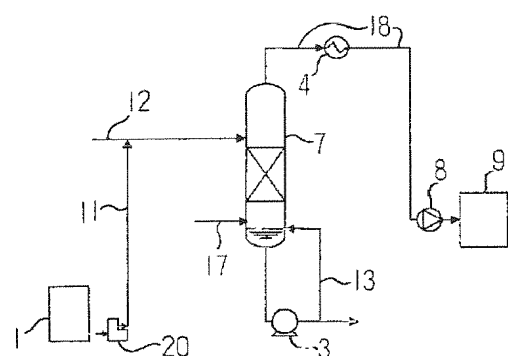
【図1】



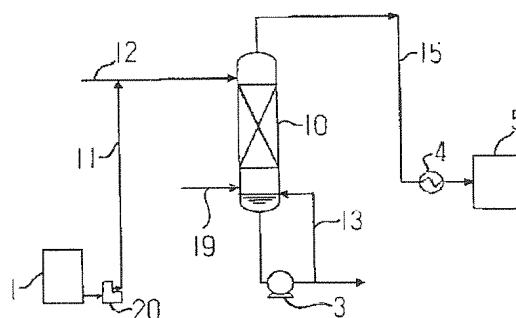
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 百々 治
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 AD18 AD40 BA14
BD20 BE30 BS10